Beiträge zur Kenntniss der Schibutter.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Ph. Schumann,

Assistent an der K. Technischen Hochschule zu München.

Referent:
Prof. Dr. Karl Lintner.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 1903.

München 1903.

Buchdruckerei von Jos. Frz. Rechner.

Beiträge zur Kenntniss der Schibutter.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Ph. Schumann,
Assistent an der K. Technischen Hochschule zu München.

Referent:
Prof. Dr. Karl Lintner.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

ACAD.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 1903.

München 1903.
Buchdruckerei von Jos. Frz. Rechner.

Beiträge zur Kenntniss der Schibutter.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Ph. Schumann,

Assistent an der K. Technischen Hochschule zu München.

Referent:
Prof. Dr. Karl Lintner.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 1903.

München 1903.

Buchdruckerei von Jos. Frz. Rechner.

Einleitung.

In den ersten Jahrzehnten des vergangenen Jahrhunderts gelang es dem berühmten französischen Chemiker Chevreul die Natur der sowohl im Pflanzen-, wie auch im Tierreiche vorkommenden Fettkörper zu ergründen. Er stellte fest, dass die Fette der Hauptsache nach aus den Gemischen der einfachen Triglyceride der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure bestehen. In seinem Werke „Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animal" veröffentlicht im Jahre 1823, gab er eine Zusammenfassung seiner Arbeiten. Im Laufe der folgenden Jahrzehnte wurden diese Untersuchungen Chevreul's wiederholt nachgeprüft und bestätigt. Lange Zeit bildeten diese Forschungen die unbestrittene Grundlage der Chemie der Fette.

Erst zu Beginn der achtziger Jahre des verflossenen Jahrhunderts gelangten die ersten widersprechenden Angaben an die Oeffentlichkeit. J. Bell[1]) will in der Butter ein Triglycerid mit verschiedenen Fettsäureresten — ein Oleobutyropalmitin — nachgewiesen haben. Doch gab er weder eine Beschreibung der Eigenschaften, noch eine eingehendere Begründung der chemischen Zusammensetzung dieses Glycerides. Blith und Robertson[2]) bestätigten die Angaben von Bell. Sie unterwarfen Butter der fraktionirten Krystallisation, mit Aetheralkohol als Lösungsmittel. Auf diesem Wege erhielten sie ein festes Glycerid, welchem Sie die Formel:

$$C_3H_5 . (C_4H_7O_2) . (C_{16}H_{31}O_2) . (C_{18}H_{33}O_2)$$

— also Oleobutyropalmitin — zuschrieben. Auf Grund dieser

[1]) Chemistry of foods pag. 44.

[2]) Chemikerzeitung 1889 pag. 162.

Tatsache gelangten sie zu der Annahme, dass das Butterfett nicht aus einfachen, sondern aus Triglyceriden mit verschiedenen Fettsäureresten — kurz gesagt aus gemischten Triglyceriden — bestände. Auch H. Allen[1]) vertritt in seiner Untersuchung „über die Reaktion von Glyceriden mit alkoholischen Alkalien" dieselbe Anschauung. In einwandfreier Weise wurde jedoch das Vorkommen gemischter Glyceride in Fetten erst im Jahre 1896 festgestellt. R. Heise[2]) veröffentlichte in diesem Jahre seine Arbeit über das Fett des afrikanischen Fettbaumes (Stearodendron Stuhlmanni Engl.), auch Mkányifett genannt. Er löste dieses Fett in Aether, gab Alkohol zu und liess dann dieses Gemisch bei Zimmerwärme verdunsten. Die sich abscheidende weisse Masse wurde wiederholt umkrystallisiert. Sie erwies sich als Oleodistearin $C_3H_5 . (C_{18}H_{35}O_2)_2 . (C_{18}H_{33}O_2)$. Durch Analyse sowohl, als auch durch Kennzeichnung der Eigenschaften der aus dem Glyceride dargestellten Fettsäuren stellte er die angegebene Zusammensetzung fest. Auch in der Kokumbutter, dem aus den Samen von Garcinia indica Choisy gewonnenen Fette, bestätigte Heise[3]) das Vorhandensein von Oleodistearin.

Lewkowitsch[4]) schenkte jedoch diesen Angaben wenig Glauben, denn er vermutete in dem von Heise aus dem Mkányifette dargestellten Glyceride ein Gemisch von Tristearin und Triolein. Diese Zweifel wurden aber durch die eingehenden Untersuchungen von Henriques und Künne[5]) über Oleodistearin beseitigt. Diese beiden Chemiker wiesen die Einheitlichkeit des durch fraktionierte Krystallisation von Mkányifett erhaltenen Oleodistearins durch Umkrystallisieren mit Olein leichter als Stearin lösende Lösungsmittel nach. Ferner erhielten sie durch Einwirkung von Hübl'scher Lösung ein Chlor-Jodadditionsprodukt des Oleodistearins, dessen Eigenschaften sie ausführlich beschreiben. Sie stellten fest, dass mit Hilfe organischer Basen, wie Anilin oder Chinolin, aus dem Chlor-Jodaddionsprodukt sich leicht das Glycerid wiederzurück-

[1]) The Chemical News vol. 64, pg. 179—182.
[2]) Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte Bd. 12, pg. 540.
[3]) Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte Bd. 13, pg. 306.
[4]) Jahrbuch der Chemie 1896, pg. 374.
[5]) Berliner Berichte Bd. 32, pg. 387.

gewinnen lasse. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das geschmolzene Glycerid stellten sie den entsprechenden Elaidinabkömmling dar. Auch von dem Elaidodistearin erhielten sie durch Einwirkung von Hübl'scher Lösung dessen Chlorjodadditionsprodukt. Lewkowitsch[1]) hat auf Grund der eben erwähnten Arbeit seine Zweifel an der Feststellung von Heise zurück genommen.

Holde und Stange[2]) veröffentlichten Versuche über die Gewinnung eins festen gemischten Glycerides aus Olivenöl, welches aber Oleodistearin nicht gleiche. Durch fraktionierte Krystallisation von Kakaobutter mit Hilfe von Aceton hat Klimont[3]) zwei verschiedene Glyceride nachgewiesen. Fritzweiler[4]) jedoch erhielt durch Krystallisation von Kakaobutter mittels einer Mischung von Aether und Chloroform und nachherigem Alkoholzusatz circa 6 % Oleodistearin.

Aber nicht nur die Natur der den Hauptbestandteil der Fette ausmachenden Glyceride wurden in den letzten Jahren eingehend studiert, sondern auch die einen regelmässigen Nebenbestandteil bildenden Körper, welche unverseifbar sind und meist in die Reihe der höhern ungesättigten Alkohole der aromatischen Reihe gehören, fanden eingehende Betrachtung. Aus einer grossen Zahl von Pflanzenfetten wurden Körper gewonnen, welche mit dem tierischen Ursprung besitzenden Cholesterin viele Aehnlichkeit besitzen, ja sogar höchst wahrscheinlich isomer sind. Hesse[5]) schlug für diese Reihe von Körpern den Namen Phytosterine vor.

Die Angaben von Beneke,[6]) Ritthausen,[7]) Hoppe-Seyler[8]) und Tschirch[9]) beziehen sich nur auf das Vorhandensein von

---

[1]) Jahrbuch der Chemie 1899 pg. 353.
[2]) Berliner Berichte Bd. 34 pg. 2402.
[3]) Monatshefte für Chemie Bd. 23 pg. 51—59.
[4]) Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte Bd. 18 pg. 371.
[5]) Liebig's Annalen Bd. 192 pg. 175—179.
[6]) Liebig's Annalen Bd. 122 pg. 249
[7]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1863 pg. 544.
[8]) Medicin. und chem. Untersuchungen 1866.
[9]) Verhandlung der Ges. deutscher Naturforscher 1894 2. Teil, 2. Hälfte, pg. 385.

cholesterinähnlichen Körpern, geben aber keine eingehende Beschreibung, welche zur Unterscheidung dienen könnte. Von anderer Seite sind jedoch eine Reihe von Phytosterinen aus den verschiedensten Pflanzenfetten dargestellt und eingehend gekennzeichnet worden. So wurde z. B. Phytosterin von Hesse[1]) aus Kalabarbohnen, von Paschkis[2]) aus Colchicumsamen, von Likiernik[3]) aus den Samen von Pisum sativum, von Jakobson[4]) das Bohnen-, Wicken-, Erbsen- und Lupinen-[5]) cholesterin, letzteres auch von Schulze und Barbieri[6]) gewonnen. Paraphytosterin erhielt Likiernik[7]) aus den Samenschalen von Phaseolum vulgaris. Aus Aethalinum septicum gewann Reinke und Rodewald[8]) das Paracholesterin. Von Schulze und Barbieri[9]) wurde aus dem hypocotylen Gliede der Lupinensamen das Caulosterin dargestellt. Husemann,[10]) Arnaud,[11]) sowie Reinitzer[12]) untersuchten das in Daucus carota enthaltene Hydrocarotin. Ergosterin erhielt Tauret[13]) aus Secale cornutum. Das Sitosterin und Parasitosterin wurde sowohl von Burián[14]) als auch von Ritter[15]) aus den Weizenkeimlingen gewonnen und eingehend untersucht.

Diese eben angeführten Körper nennt Burián[16]) die echten Phytosterine, da sie, wie schon oben erwähnt, höchst wahrscheinlich mit dem Gallencholesterin isomer sind. Ausser diesen echten Phytosterinen, wurden noch andere Alkohole gefunden,

---

[1]) Liebig's Annalen Bd. 192, pg. 175.
[2]) Zeitsch. f. physiol. Chemie Bd. 8, pg. 356.
[3]) ibid. Bd. 15, pg. 427.
[4]) u. [5]) ibid. Bd. 13, pg. 32.
[6]) Journal f. prakt. Chemie, neue Folge Bd. 25, pg. 159.
[7]) Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. 15, 430.
[8]) Liebig's Annalen 207, 229.
[9]) Journal f. prakt. Chemie N. F. Bd. 25, pg. 165.
[10]) Liebig's Annalen 117 200.
[11]) Compt. rend. 103, 1319.
[12]) Monatshefte f. Chemie 7 597.
[13]) Ann. de. chim. et. phys. (6) 20 289
[14]) Monatshefte 18 551.
[15]) Z. f. physiol. Chemie 34, 461.
[16]) Monatshefte f. Chemie 18. pg. 570.

welche entweder ein kleineres oder ein grösseres Molekül wie Cholesterin besitzen, oder auch als zweiwertige Alkohole erkannt wurden. Zu den ersteren gehören Quebrachol, Cupreol und Cinchol, dargestellt von Hesse[1]), ferner Cholostol, sowohl von Liebermann[2]) als auch von Hesse[3]) beschrieben, und die von Likiernik[4]) gewonnenen Alkohole Phaseol und Lupeol. Zur zweiten Gattung ist das von Marino-Zuco[5]) gefundene Homosterin und zur letzten endlich das von Thoms[7]) gekennzeichnete Onocerin gehörig.

Was die Methoden zur Gewinnung dieser Alkohole aus den Fetten betrifft, so sind davon eine grössere Anzahl ausgearbeitet worden, welche auf den gleichen Prinzipien beruhen. Die Fette werden auf den verschiedensten Wegen verseift, dann entweder aus der Seifenlösung oder aus der trockenen Seife mit Hilfe von Aether die unverseifbaren Teile gewonnen. Daraus wird dann entweder durch fraktionierte Krystallisation der betreffende Alkohol selbst oder nach vorhergegangener Acetylierung bezw. Benzoylierung das betreffende Additionsprodukt erhalten. Ritter[7]) giebt eine Zusammenfassung und kritische Untersuchung der gebräuchlichsten Methoden. Auf Grund dieser Versuche gelangte er dann zu einer eigenen Darstellungsweise, welche ein verhältnissmässig bequemeres Arbeiten gestattet.

---

[1]) Liebig's Ann. 211, pg. 272, 228, pg. 291.
[2]) Berliner Berichte 17 pg. 871. 18 pg. 1803.
[3]) Liebig's Ann. 234, pg. 377.
[4]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 15, pg. 420.
[5]) Rendiconti d. r. accad. d. Lincei 1889, 5. 1. Sem. pg. 527.
[6]) Archiv der Pharmacie 235, pg. 39
[7]) Zeitschrift f. physiol. Chemie 34, pg. 430.

Ueber die Geschichte der Schibutter.

Die Shea- oder auch Schibutter wird aus den Samen des Schinussbaumes (Bassia Parkii Olivier oder Butyrospermum Parkii Kotschy) [1]) gewonnen. Wie sämmtliche Bassiaarten gehört auch der Schibaum in die Familie der Sapotaceen. Im tropischen Afrika findet er sich in weitester Verbreitung, ja bildet sogar an manchen Plätzen natürliche Bestände. Im Allgemeinen liebt dieser Baum steinige und trockene Orte. Im Aussehen von einer gewissen Aehnlichkeit mit unserm Apfelbaume, erreicht er die stattliche Höhe von ca. 15 Metern. Seine länglichen, an der Spitze etwas stumpfen Blätter sind in kurzen Internodien fast büschelartig an den Enden der kurzen Zweige zusammengedrängt. In der Jugend mit rostfarbenem Filze bedeckt, bekommen sie jedoch später ein lederiges Aussehen. Die kleinen linealen Nebenblätter sind etwas dick und fallen sehr leicht ab. Die Blüten stehen in dichten Büscheln unterhalb der diesjährigen, aber oberhalb der Narben der vorjährigen Blätter. Sie sind kurz gestielt und haben einen rostfarbenen Belag. Die Frucht ist eine Beere von eiförmiger Gestalt mit einem dünnen Perikarp und enthält meist nur einen taubeneigrossen Samen. Von Farbe und Aussehen ähnelt dieser Samen auffällig der Kakaobohne, auch besitzt der Geruch eine gewisse Aehnlichkeit mit dem von Kakao. Die Samenschale der Schinuss ist krustig hart, braun und glänzend, mit breiter Ansatzfläche, wie die Samenschale der edlen Kastanie. Ein Nährgewebe fehlt dem Samen. Der Keimling ist mit sehr kurzem Stämmchen versehen. Die Keimblätter dagegen sind ziemlich dick, fleischig und

[1]) Die botanische Beschreibung ist entnommen aus: Engler-Prantl, die natürlichen Pflanzenfamilien, IV. Bd., 1. u. 2. Abtlg., pg. 138, und aus: Sadebeck, die Kulturgewächse der deutschen Kolonien u. s. w. pg. 280.

ölreich Das Holz des Schibaumes ist rot und besitzt ausserordentliche Härte.

In folge des hohen Fettgehaltes der Schinuss wird dieselbe in den Heimatländern seit langer Zeit zur Fettgewinnung benutzt. Ueber die Gewinnung und Verwendung des Fettes in den Erzeugungsländern wurde mehrfach berichtet. Wiesner teilt in seinen „Rohstoffen des Pflanzenreiches“ mit, dass die zerkleinerten Samen in gelinder Wärme abgepresst werden; das frische Fett wird von den Eingebornen als Speisefett benutzt. An der Koromandelküste soll es längere Zeit schon auch zur Herstellung von Seifen benützt werden. C. Deite[1]) gibt an, dass zur Gewinnung der Schibutter die Kerne zuerst an der Sonne getrocknet, dann zerstossen und hernach mit Wasser ausgekocht werden; das sich an der Oberfläche abscheidende Fett wird sodann abgeschöpft. Auf der Pariser Ausstellung vom Jahre 1878 wurde Schibutter und die daraus gewonnenen Fettsäuren zum ersten Male ausgestellt und zwar durch kgl. Hofkerzenfabrik Brüssel Gleichzeitig wurde von diesem Werke auf die Bedeutung der Schibutter für die Stearin- und Seifenindustrie hingewiesen. In neuerer Zeit wird Schifett in Europa mittels der viel rationelleren, modernen Press- und Extraktionsverfahren gewonnen, wie F. Kassler[2]) kurz berichtet.

Ueber die Zusammensetzung des Schifettes wurde von verschiedener Seite gearbeitet. So wollen Thomson und Wood[3]) aus demselben eine feste Säure vom Schmelzpunkte 61° erhalten haben, welche sie als Margarinesäure bezeichnen. A. C. Oudemans[4]) dagegen fand, dass die in diesem Fette vorhandene feste Fettsäure Stearinsäure ist, welche Angabe von H. L. Buff in seiner Dissertation bestätigt wird. Pelouze und Bondet[5]) charakterisierten die flüssige Fettsäure als Oelsäure. Pfaff[6]) stellte fest, dass sich im Schifett Stearin zu Olein wie 7 : 3 verhalten.

---

[1]) Dingler's Polytech. Journal, Bd. 231, pg. 169.
[2]) Augsburger Seifensiederzeitung 1902, pg. 312.
[3]) Die Fette, (deutsch von Hartmann (Leipzig 1864)) pg. 255.
[4]) Journal f. prakt. Chemie, Bd. 89, pg. 215.
[5]) Annales des Pharmacie Bd. 29, pg. 215.
[6]) Neue Wochenschrift für den Oel- und Fettwaarenhandel 1878, pg. 7 b.

Diese Angabe wird jedoch in der neuesten Auflage der „Analyse der Fette und Wachsarten“ von Benedikt-Ulzer auf Grund der verhältnissmässig hohen Jodzahl der Schibutter in Zweifel gestellt. Pfaff gab auch eine Erklärung für die klebrige Beschaffenheit dieses Fettes, welche er als auf einem Gehalt von circa 3,5% eines Wachses beruhend begründete. Ueber die Natur dieses wachsartigen Körpers machte er keine näheren Mitteilungen. In dem eben erwähnten Werke von Benedikt-Ulzer wird dieser Wachsgehalt als zwischen 3—6% schwankend angegeben; aber auch an dieser Stelle finden sich keinerlei Angaben über die Natur dieses Wachses. Fasst man aber die physikalischen Eigenschaften der Schibutter in's Auge, so weisen seine Klebrigkeit, sowie die Fähigkeit sich, wenn auch in geringem Grade, fadig ausziehenzulassen, deutlich auf das Vorhandensein von Harzen oder verwandten Körperklassen hin. Um so mehr aber ist ein Gehalt an derartigen Stoffen wahrscheinlich, als von verschiedener Seite darauf aufmerksam gemacht wird, dass aus dem Milchsaft der Bassiaarten sich Guttapercha, beziehungsweise Kautschuk gewinnen lasse.

Zum Beispiel berichten Heckel und Schlagdenhauffen[1]), dass aus dem Milchsafte der Bassiaarten, welche am oberen Senegal ganze Waldbestände ausmachen, eine Gutta gewonnen werde, welche der auf Borneo erzeugten vollkommen gleichwertig sei. Die beiden Forscher erbringen dafür vergleichende analytische Angaben. Auch F. Kassler erwähnt in seinem schon vorhin herangezogenen Aufsatze, dass aus dem gelblichen Milchsafte des Schibaumes sich Kautschuk gewinnen lasse.

Analytisches.

Das verwendete Material verdankt der Verfasser der vorliegenden Arbeit einem liebenswürdigen Entgegenkommen der Firma Georg Schicht, Seifen- und Oelfabrik in Aussig an der

[1]) Comptes rend. Bd. 100, pg. 1238; Bd. 101, pg. 1069.

Elbe. Derselbe möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle der genannten Firma seinen besten Dank für die gütige Ueberlassung des Materials auszudrücken.

a. Bestimmung der Konstanten des Fettes.

Da dem Verfasser das zur Gewinnung der Schibutter dienende Rohmaterial, Schinüsse selbst, zur Verfügung standen, so war es demselben möglich mittels Aether aus diesen extrahiertes Fett mit der überlassenen Handelsware vergleichend zu untersuchen. Jetzt sei aber schon bemerkt, dass sich mit nur einer einzigen Ausnahme — der Säurezahl — keine nennenswerten Unterschiede zwischen beiden Gattungen von Schibutter ergeben haben.

Die Farbe des Fettes war gelblich mit einem leichten Stich ins Graue; das Aussehen war körnig, von etwas klebriger Beschaffenheit, es hatte, wenn auch nur geringe, so aber doch deutlich zu erkennende Neigung zum Fadenziehen. Der Geruch war ranzig.

Der Schmelzpunkt war bei beiden Sorten Fett gleich; im Kapillarröhrchen bestimmt, lag derselbe zwischen 28° und 29°. Zur Ermittelung des Erstarrungspunktes wurde nach der Methode von Wolfbauer verfahren. Zu diesem Zwecke wurde das geschmolzene Fett in ein 3,5 cm weites und ungefähr 15 cm langes Reagensrohr bis fast 1 cm unter dem Rande gefüllt. Dieses Rohr wurde in ein entsprechend grosses Pulverglas gebracht. Im Fette wurde dann mit einem in $^1/_5$ Grade geteilten Thermometer umgerührt, bis die Masse eben undurchsichtig geworden. Das mit Hilfe eines Korkes befestigte Thermometer hatte nun einen konstanten Stand angenommen. Nach kurzer Zeit trat ein geringes Steigen der Quecksilbersäule ein. Bei 24,7° erreichte das Thermometer seinen höchsten Stand, auf welchem es einige Zeit konstant blieb. Dieser Punkt wurde als der Erstarrungspunkt der Schibutter angenommen und in beiden Fettsorten gleich gefunden.

Bestimmungen der Verseifungszahl nach Köttstorfer wurden in grosser Zahl vorgenommen und zwar in folgender Weise:

1—2 gr. des geschmolzenen Fettes wurden in ein Erlenmeyerkölbchen gewogen und 25 cm³ einer alkoholischen Kalilauge zugefügt. Nach Zugabe von 25 cm³ genau neutralisierten Alkohols wurde im kochenden Wasserbade eine halbe Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Gewöhnlich verseift man nur eine Viertelstunde, da aber, wie später zu ersehen, Schibutter grössere Mengen unverseifbarer Stoffe enthält, wurde diese längere Zeitdauer gewählt, um vollständige Verseifung zu erzielen. Zu jeder Reihe von Bestimmungen wurde ein blinder Versuch angesetzt, um den Titer der verwendeten Lauge zu ermitteln. Nach der Verseifung wurde 1 cm³ einer 2 % Phenolphtaleïnlösung als Indikator zugesetzt und mit $^1/_2$ Normal-Salzsäure zurücktitriert.

Die auf diese Weise gefundenen Werte zwischen selbst und fabrikmässig extrahiertem Fette wichen nicht bedeutend von einander ab. In dem von der Firma Schicht bezogenen Fette wurde im Mittel die Verseifungszahl zu 179,70 gefunden, im selbst extrahierten ergab sich das Mittel zu 179,90. In der „Analyse der Fette u. s. w." von Benedikt-Ulzer sind zwei Angaben über die Konstante enthalten, welche beide etwas höher sind. Valenta will 192,3, Fischer 186,5 als Verseifungszahl gefunden haben.

Verseifungszahlen:

im fabrikmässig gewonnenen			im selbstextrahierten Fette:		
angewandte g Fett	verbrauchte g KOH	Verseifungszahl	angewandte g Fett	verbrauchte g KOH	Verseifungszahl
1,7280	0,3192	184,72	1,9500	0,3520	180,53
1,8950	0,3410	178,90	1,8500	0,3334	180,22
0,9630	0,1721	178,72	1,9620	0,3528	179,81
1,5530	0,2764	177,96	1,6820	0,4010	179,56
0,9480	0,1680	177,22	1,0770	0,1832	179,38

Zur Ermittlung der in Schibutter enthaltenen freien Säuren, wurden Proben in neutralem Aetheralkohol gelöst und mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge unter Zuhilfename von Phenolphtaleïn als Indikator titriert. In dem fabrikmässig gewonnenen Fette wurde

im Mittel die Säurezahl zu 21,2 gefunden, was auf Oelsäure berechnet einem Gehalte von 10,66% entsprechen würde. In dem selbst extrahierten Fette wurde diese Konstante bedeutend höher gefunden; das Mittel lag bei 63,60, was auf Oelsäure berechnet den Gehalt von 32,02% ergeben würde.

Um zu sehen, ob im Schifett lösliche flüchtige Fettsäuren enthalten, wurde die Reichert-Meisl'sche Zahl nach der Methode von Leffmann-Beam bestimmt. 5 g Fett wurden zu diesem Zwecke in einem Erlenmeyerkölbchen mit 20 cm³ einer Glycerinnatronlauge, welche in 200 cm³ von reinem konzentriertem Glycerin 180 cm³ und 20 cm³ einer Natronlauge 1 : 1 enthält, über freiem Feuer erhitzt, bis die Masse klar geschmolzen war. Nun wurden allmählig 135 cm³ frisch ausgekochtes, destilliertes Wasser und dann 5 cm³ Schwefelsäure 1 : 5 zugefügt. Hierauf wurde solange destilliert bis genau 110 cm³ übergegangen waren; 100 cm³ des Destillats wurden nun mit $^1/_{10}$ Normallauge mit Lackmus als Indikator titriert. Im Mittel wurden bei beiden Qualitäten Fett zur Sättigung von 100 cm³ Destillat bei Anwendung von 5 g Fett, 1,86 cm³ $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge benötigt. Daraus berechnet sich die Reichert-Meisslzahl zu 2,06 im Mittel.

Die Jodzahl eines Fettes gibt ein Mass für den Gehalt derselben an ungesättigten Fettsäuren. Zur Ermittlung dieser Konstanten wurden 0,6—0,8 g von der zu untersuchenden Fettprobe in 10 cm³ Chloroform gelöst und 50 cm³ von Hübl'scher Jodlösung zugefügt. Das Gemisch wurde mindestens 6 Stunden bei Lichtabschluss unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die nicht verbrauchte Jodmenge mit einer Lösung von Natriumthiosulfat von bekanntem Gehalte bestimmt. Zur Bestimmung des Titers der gesammten, angewandten Jodmenge wurde zu gleicher Zeit mit jeder Reihe von Bestimmungen ein blinder Versuch angesetzt.

Mit beiden Arten von Schibutter wurde eine grosse Reihe von Jodzahlbestimmungen ausgeführt. Von jeder einzelnen Probe wurden gleichzeitig je zwei Versuche angesetzt; in dem einen wurde die nicht verbrauchte Jodmenge nach sechsstündigem, in dem andern nach 24 stündigem Stehen zurücktitriert. Als Jodzahl wurde dann das Mittel aus beiden Zahlen angenommen.

Auf diese Art wurde in der von Schicht bezogenen Butter die Jodzahl im Mittel zu 54,10, in der selbst extrahierten im Mittel zu 54,90 gefunden. Benedikt-Ulzer gibt in seinem wiederholt angeführten Werke die Jodzahl zu 53,8 an.

Jodzahlen:

a) in fabrikmässig gewonnenen Fettproben:

nach 6 stündiger Einwirkung zurücktitriert.			nach 24 stündiger Einwirkung zurücktitriert.		
g Fett	g Jod	Jodzahl	g Fett	g Jod	Jodzahl
0,5590	0,2892	51,74	0,6130	0,3508	57,23
0,7320	0,3783	51,68	0,8670	0,4832	55,74
0,5010	0,3087	52,24	0,6850	0,3841	56,08

b) in selbstgewonnenen Proben:

nach 6 stündiger Einwirkung zurücktitriert.			nach 24 stündiger Einwirkung zurücktitriert.		
g Fett	g Jod	Jodzahl	g Fett	g Jod	Jodzahl
0,6350	0,3330	52,44	0,5920	0.3401	57,45
0,5710	0,2968	51,98	0,6580	0,3707	56,34
0,7180	0,3795	52,86	0,7870	0,4592	58,35

Schibutter enthält ziemliche Mengen von unverseifbaren Substanzen. Zur Gewinnung derselben wurde zunächst ein Versuch nach der von Bömer[1]) angegebenen Methode gemacht. 50 g des Fettes wurden im Wasserbade am Rückflusskühler mit 100 cm^3 alkoholischer Kalilauge (200 g Kalihydrat und 1 ltr. Alkohol von 70° Tr.) unter häufigem, kräftigem Umschütteln verseift. Ist der Kolbeninhalt klar geworden, so wurde am Wasserbade noch bis zu einer Stunde erwärmt. Die Seifenlösung

[1]) Zeitschrift f. Untersuchg. d. Nahrungs- u. Genussmittel 1898, pg. 38.

wurde darauf noch warm in einen Scheidetrichter von 1—1½ l Inhalt gegeben und die im Kolben verbliebenen Reste mit 200 cm³ Wasser in den Schütteltrichter nachgespült. Nach hinlänglicher Abkühlung der Seifenlösung wurden 500 cm³ Aether zugegeben und das ganze eine Minute kräftig durchgeschüttelt. Nach vollendeter Trennung der Schichten wurde die ätherische Lösung abgehebert. Die Seifenlösung wurde sodann noch 2 bis 3 mal mit je 250 cm³ Aether durchgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden der Destillation unterworfen. Zur Entfernung etwaiger Alkoholreste wurde der Destillationsrückstand am Wasserbade unter Einblasen von Luft erwärmt. Etwa noch vorhandenes Fett wurde mittels 10 cm³ obiger Kalilauge verseift. Diese Flüssigkeit wurde dann während einer Minute mit 100 cm³ Aether geschüttelt. Die so erhaltene ätherische Lösung wurde 3 mal mit je 10 cm³ Wasser gewaschen und die filtrirte Flüssigkeit durch Destillation vom Aether befreit und getrocknet. Das auf diesem Wege erhaltene Produkt wurde gewogen.

Substanz und Kolben .	129,92 g
Kolben .	129,84 g
Substanz	1,08 g

Also wurden nach der Methode von Bömer 2,16% unverseifbarer Substanz gewonnen.

Diese verhältnissmässig geringe Ausbeute und die ziemlich grosse Unbequemlichkeit der eben beschriebenen Arbeitsweise bei Verarbeitung grösserer Mengen von Fett, gaben die Veranlassung, die von Ritter[1]) vor kurzer Zeit, wie in der Einleitung erwähnt, veröffentlichte Methode auf Schibutter anzuwenden.

200 g des Fettes wurden in einer grossen Porzellanschale mit 500 cm³ Alkohol auf dem Wasserbade gelöst. Zur Verseifung wurde eine Natriumalkoholatlösung benützt, die man darstellt, indem man 32 g Natrium in 640 cm³ 99% Alkohol ohne zu kühlen, löst. Die Natriumalkoholatlösung wurde noch warm unter beständigem Umrühren zur Fettlösung gegeben. Die Verseifung vollzog sich rasch und gleichmässig. Der noch vorhan-

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie Bd. 34, pg. 456.

dene Alkohol wurde auf dem Wasserbade verdampft und zum Rückstande ungefähr 350 g Chlornatrium gegeben. Nun wurde bis zur vollständigen Lösung Wasser bei gleichzeitigem Erwärmen hinzugefügt, um eine innige Mischung des Salzes mit der Seife zu erzielen. Unter beständigem Rühren wurde dann zur Trockne eingedampft. Der gepulverte Rückstand wurde dann noch einige Stunden im Vakuumtrockenschrank bei 60° erhitzt. Das so erhaltene Seifenpulver wurde nun in einem grossen Soxhlet'schen Extraktionsapparat während zehn Stunden mit Aether extrahiert. Die geklärte ätherische Lösung wurde nach und nach in einen gewogenen Kolben übergefüllt; der zum Nachspülen benützte Aether wurde ebenfalls zugegeben. Nach der Entfernung des Aethers durch Destillation und Trocknung des Kolbens wurde das Ganze gewogen.

Auf diese Weise wurden folgende Ergebnisse erzielt:

a) im Fabrikmässig gewonnenen Fette:

Substanz und Kolben	.	141,6 g
Kolben	.	122,2 g
Substanz		19,4 g = 9,7 %.

b) im selbstextrahierten Fette:

Substanz und Kolben	.	149,9 g
Kolben	.	130,1 g
Substanz		19,8 g = 9,9 %.

Im Mittel wurden also 9,8% unverseifbarer Substanz gefunden, das ist rund 7,65 % mehr, als nach der Römer'schen Methode erhalten wurde.

Ritter schreibt zur weitern Reinigung des so erhaltenen Rohextraktes die Lösung desselben in Alkokol und Fällen dieser Lösung mittels Wasser vor. Bei Behandlung des aus Schibutter erhaltenen Unverseifbaren zeigte sich aber, dass nicht alles in Alkohol löslich ist. Selbst bei wiederholtem Auskochen mit Alhohol blieb eine beträchtliche Menge ungelöst zurück.

Nach Konzentration der alkoholischen Auszüge wurden sie gemäss der oben angegebenen Vorschrift mit viel Wasser versetzt. Es entstand eine milchige Trübung, aus welcher sich selbst bei

tagelangem Stehen nur wenige Flocken absetzten. Wurde aber diese milchige Flüssigkeit nur schwach angesäuert, so schieden sich grosse gelblichweisse Flocken ab. Nachdem durch Filtration dieselben von der Lösung getrennt waren, wurde der Filterinhalt tüchtig ausgewaschen und zum Trocknen in eine gewogene Porzellanschale gebracht.

a) im fabrikmässig gewonnenen Fette:

Substanz und Schale . .	78,7 g.
Schale . .	65,2 g.
Substanz	13,5 g

d. i. 6,75 % der Schibutter oder 69,6 % vom Unverseifbaren.

b) im selbstextrahierten Fette:

Substanz und Schale . .	76,4 g
Schale . .	65,9 g
Substanz	10,5 g

d. i. 5,25 % des Fettes oder 53,03 % des Unverseifbaren.

b. Bestimmung der Konstanten der im Schifette enthaltenen Fettsäuren.

Um die im Schifette enthaltenen nichtflüchtigen Fettsäuren zu erhalten, wurden die auf oben geschilderte Art von den unverseifbaren Teilen befreiten Seifen mittels Säuren zerlegt.

Eine grössere Menge dieser gereinigten Seifen wurden in einer Porzellanschale in heissem Wasser gelöst. Nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure wurde solange gekocht, bis auf der wässerigen Flüssigkeit eine klare Fettschichte schwamm. Nach dem Erkalten wurde die wässrige Lösung abgesaugt und der Fettsäurekuchen so oft mit Wasser ausgekocht, bis die vorhandene Mineralsäure entfernt war. Der getrocknete Fettsäurekuchen wurde dann auf die gewöhnliche Weise untersucht.

Der Schmelzpunkt, im Kapillarröhrchen bestimmt, lag zwischen 56,5° und 57°. Der Erstarrungspunkt wurde nach der Methode von Wolfbauer bei 53° gefunden.

Wurde nach der oben angeführten Methode die Verseifungszahl bestimmt, so ergaben sich folgende Zahlen:

1.) 1,338 g Substanz benötigten zur Verseifung 0,2645 g KOH.
2) 1,218 g „ „ „ „ 0,2407 g KOH.

Verseifungszahl: I. 197,65 II. 197,78.

Berechnet man das mittlere Molekulargewicht aus diesen Zahlen mit Hilfe der Formel: $\frac{56100}{k}$, wobei k die Verseifungszahl der Fettsäuren ist, so ergeben sich die Werte:

I. 283,83 II. 283,64

im Mittel: 283,74 als das mittlere Molekulargewicht der gesamten unlöslichen, nichtflüchtigen Fettsäuren.

Die Jodzahl der Fettsäuren wurde mit Hilfe von Hübl'scher Lösung nach der im ersten Abschnitt dieses Teiles der vorliegenden Arbeit beschriebenen Weise bestimmt. Aus einer grossen Reihe von Bestimmungen ergab sich als Mittelwert 46,6. Nimmt man die Jodzahl der Oelsäure in reinem Zustande zu 90,07 an, so würde sich ein mittlerer Gehalt von 51,84 % daraus ergeben.

Jodzahlen:

nach 6 stündiger Einwirkung zurücktitriert.			nach 24 stündiger Einwirkung zurücktitriert.		
g Fett	g Jod	Jodzahl	g Fett	g Jod	Jodzahl
0,8140	0,3558	43,72	0,7300	0,3418	48,20
0,7590	0,3362	44,30	0,7500	0,2805	49,22
0,8050	0,3600	44,72	0,5410	0,2680	49,54

Versuche über fraktionierte Krystallisation der Schibutter.

Wie schon in der Einleitung dieser Arbeit ausgeführt, erhielten verschiedene Forscher durch geeignete fraktionierte Krystallisation von mehreren Pflanzenfetten Triglyceride mit verschiedenen Fettsäureresten im Molekül — sogenannte gemischte Glyceride. Auch aus Schibutter wurde versucht auf ähnliche Weise derartige Körper zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurden Proben von Schibutter sowohl in Aether, als auch in Aceton in der Wärme gelöst. In letzterem ist auch bei Anwendung grosser Mengen nicht alles klar löslich; ein Teil bleibt ungelöst, während die Lösung milchig getrübt erscheint. Zur ätherischen Lösung wurde ungefähr das gleiche Volumen Alkohol gegeben. Nach ungefähr 24 stündigem Stehen hatten sich aus beiden Lösungen reichliche Mengen weisser Kryställchen ausgeschieden. Nachdem dieselben von den beiden Lösungen getrennt, ausgewaschen und getrocknet waren, ergab sich in beiden Fällen, dass ungefähr 40 Procent des angewandten Fettes auskrystallisiert waren. Schmelzpunktsbestimmungen zeigten, dass diese Kryställchen wesentlich höher schmolzen als Schibutter. Bei ungefähr $42^1/_2{}^0$ trat Sinterung ein, bei 44^0 war alles klar geschmolzen. Wurden in den erstarrten Proben neuerdings Schmelzpunktsbestimmungen vorgenommen, so trat schon bei 37^0 Sinterung ein und bei ungefähr $38^1/_2{}^0$ klares Schmelzen. Unterschiede zwischen den aus Aceton und den aus Aether erhaltenen Krystallen zeigten sich nicht. Zur weiteren Charakterisierung wurden in beiden Fraktionen die Jodzahl bestimmt. Die Aetheralkoholfraktion hatte eine Jodzahl am Mittel von 35,3, die aus Aceton gewonnene eine solche von 35,5 im Mittel. Bei nochmaligem

Umkrystallisieren der beiden Teile hatte sich der Schmelzpunkt in beiden Fällen etwas erhöht, während die Jodzahl gesunken war. Im Mittel ergab die Aetheralkoholfraktion nun eine Jodzahl von ungefähr 32, die Acetonfraction eine solche von 31,8 im Mittel.

Diese Ergebnisse wiesen deutlich auf eine Aehnlichkeit mit dem von Heise zuerst gefundenen Oleodistearin hin.

Durch weitere Krystallisationsversuche wurde, um grössere Mengen dieses Glycerides aus Schibutter rein zu erhalten, als am besten zum Ziele führender Weg die Fraktionierung mittels Aceton erkannt.

200 g des Fettes wurden in der Wärme mit 2 l Aceton behandelt. Vom Ungelösten wurde abfiltriert und das noch milchig getrübte Filtrat bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach ungefähr 12 Stunden hatten sich reichliche Mengen, beinahe 50 g, weisser Kryställchen abgeschieden. Diese erste Fraktion wurde nun solange aus Aceton umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant blieb. Er lag dann zwischen 45° und 46°. Nach mindestens 15maligem Umkrystallisieren war dies endlich erreicht. Zur Kontrolle wurden Proben des reinen Produktes aus verschiedenen Lösungsmitteln wie Aetheralkohol, Alkohol, Alkohol und Chloroform, Eisessig umkrystallisiert, ohne dass sich eine Aenderung des Schmelzpunktes zeigte.

Die reine krystallinische Substanz war schön weiss. Sie löste sich leicht in Aether, Chloroform und Petroläther. In Alkohol und Aceton ist sie in der Kälte schwer, in der Wärme jedoch leichter löslich. Der Schmelzpunkt war, wie schon erwähnt, zwischen 45° und 46°. Aus dem Schmelzflusse erstarrt, trat bei erneutem Erhitzen Schmelzpunkt zwischen 39° und 40° ein.

Jodzahlbestimmungen in der üblichen Weise nach der Hübl'schen Vorschrift gemacht, hatten folgende Ergebnisse:

1.) 0,544 g Substanz absorbierten 0,1553 g Jod.
2.) 0,6866 g Substanz absorbierten 0,1990 g Jod.

Daraus berechnen sich die Jodzahlen:

1.) 28,55 2.) 28,60.

Oleodistearin hat die Jodzahl 28,50.

Elementaranalysen:

1.) 0,164 g Substanz gaben 0,4628 g CO_2 und 0,1916 g H_2O.
2.) 0,250 g „ „ 0,5784 g „ „ 0,2260 g „

berechnet für $C_3H_5 \begin{matrix} = (C_{18}H_{35}O_2)_2 \\ - (C_{18}H_{33}O_2) \end{matrix}$	gefunden: I	II
C = 77,03 %	76,89 %	76,65 %
H = 12,17 %	12,30 %	12,25 %

Verseifungszahlen:

1.) 0,686 g Substanz brauchten zur Verseifung 0,1302 g KOH.
2.) 0,689 g „ „ „ „ 0,1308 g KOH.

berechnet für Oleodistearin:	gefunden: I	II
189,86	189,73	189,77.

Nachdem sowohl durch Eigenschaften, als auch durch die analytischen Ermittlungen Uebereinstimmung des vorliegenden Glycerides mit Oleodistearin nachgewiesen, wurde versucht, nach den von Henriques und Künne gemachten Angaben Derivate darzustellen.

Durch Einwirkung von Hübl'scher Lösung auf das Oleodistearin, erhielten die Genannten dessen Chlorjodadditionsprodukt.

10 g des Glycerides wurden in Chloroform gelöst und Hübl'sche Jodlösung im Ueberschusse zugegeben. Nachdem das Gemisch längere Zeit bestanden — am zweckmässigsten über Nacht — wurde allmählig Alkohol zugefügt, bis eine Abscheidung eintrat. Nach einigem Stehen wurde abfiltriert. Die getrocknete Masse wog 10,6 g. Bei weiterem Stehen des Filtrates schieden sich noch geringe Mengen ab. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aetheralkohol wurde der Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe lag zwischen 44,5° und 45°. Auch bei diesem Körper wurde gefunden, dass sich beim Umschmelzen der Schmelzpunkt erniedrigt hat. Er war dann zwischen 41,5° und 42°.

Im Aeusseren ist dieses Chloradditionsprodukt der Muttersubstanz sehr ähnlich. Es bildet weisse, mikroskopisch kleine Kryställchen. Wie das Oleodistearin selbst, ist auch dessen Additionsprodukt in Alkohol und alkoholhaltigen Lösungsmitteln

auch in der Wärme schwer löslich; leicht löslich ist es in Chloroform und Aether.

0,1725 g Substanz gaben 0,6621 g Ag. Cl und Ag J; durch Erhitzen im Chlorstrome wurden 0,0474 g Ag Cl erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	3,38 %	3,45 %
J	13,08 %	13,25 %

Wird nach den Angaben von Henriques und Künne dieses Halogenderivat des Oleodisterins mit organischen Basen, wie z. B. Anilin oder Chinolin erhitzt, so lässt sich aus dem Reaktionsgemisch das Glycerid halogenfrei zurückgewinnen.

Das Chlorjodadditionsprodukt wurde zu diesem Zwecke mit ungefähr der dreifachen Menge Anilin beinahe $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Das braunschwarze Gemisch wurde hierauf in verdünnte Salzsäure gegossen, worauf sich das Glycerid halogenfrei abscheidet. Durch wiederholtes Krystallisieren aus Aceton wurde es gereinigt. Der Schmelzpunkt des gereinigten Körpers lag zwischen 45° und 46°.

0,65 g Substanz hatten 0,1856 g Jod addiert, woraus sich die Jodzahl zu 28,55 berechnet.

0,71 g Substanz benötigten zur Verseifung 0,1374 g Kalihydrat, daraus ergibt sich die Verseifungszahl zu 189,74.

Versuche, dieses Halogenderivat aus der Schibutter direkt zu gewinnen, sind erfolglos geblieben.

Wie alle Oelsäureabkömmlinge zeigt auch Oleodistearin die Umwandlung in die isomere Elaïdinverbindung. Allerdings berichten Henriques und Künne, dass diese Umlagerung bei diesem Glyceride nicht so leicht vor sich geht, als bei Oelsäure selbst. Sie empfehlen in das geschmolzene Glycerid aus Nitrit durch Schwefelsäure entwickelte salpetrige Säure einzuleiten und die Masse einige Zeit der Ruhe zu überlassen. Durch Umkrystallisieren des so erhaltenen Krystallkuchens aus Aether lässt sich das Elaïdostearin leicht rein erhalten.

Nach diesen Angaben wurde verfahren, doch konnte das Umlagerungsprodukt erst nach mehrmaligem Krystallisieren aus Aether rein erhalten werden. In seinem Aussehen war die Elaïdoverbindung dem Oleodistearin vollkommen gleich. Der Schmelz-

punkt wurde zwischen 60,5° und 61° gefunden. Die Tatsache, dass sich diese Verbindung in allen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Aetheralkohol und Aether bedeutend schwerer löst als die Muttersubstanz bestätigte sich.

Elementaranalyse:

0,185 g Substanz gaben 0,5215 g CO_2 und 0,2036 g H_2O.

	berechnet:	gefunden:
C =	77,03 %	76,94 %
H =	12,17 %	12,13 %.

Wurde das Elaïdostearin mit Hübl'scher Jodlösung behandelt, wie oben ausgeführt, so wurde auch hier das entsprechende Chlorjodadditionsprodukt erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Aetheralkohol wurde dasselbe gereinigt. Es bildet weisse, mikroskopisch kleine Krystalle ähnlich dem Oleodistearin, deren Schmelzpunkt bei 37,5° — 58° lag.

Weder Elaïdodistearin, noch dessen Chlorjodverbindung änderten beim Umschmelzen ihren Schmelzpunkt.

0,1850 g Substanz gaben 0,0677 g Ag Cl und Ag J, durch Erhitzen im Chlorstrom wurden 0,0513 g Ag Cl erhalten.

	berechnet:	gefunden:
Cl	3,38 %	3,47 %
J	12,08 %	12.20 %.

Die Mutterlaugen von den Fraktionen zur Reindarstellung des Oleodistearins wurden vereinigt und konzentriert. Beim Stehen schieden sich ölige Massen aus. Aus denselben liessen sich auch durch ausgedehnte Krystallisationsversuche, ausser sehr geringen Mengen von Oleodistearin, keine weiteren gemischten Glyceride gewinnen. Durch die Anhäufung der unverseifbaren Anteile der Schibutter wäre eine Trennung in die verschiedenen Bestandteile nicht leicht zu erlangen, ausser bei ungewöhnlichen Opfern an Zeit und Arbeit.

Untersuchung der unverseifbaren Bestandteile der Schibutter.

Wie schon bei Besprechung der analytischen Angaben der Schibutter erwähnt, lässt sich das Unverseifbare dieses Fettes durch Behandeln mit Alkohol in zwei Teile scheiden. Die Behandlung der beiden Teile, wovon der eine in Alkohol löslich, der andere aber unlöslich ist, soll gesondert geschehen.

A. Untersuchung des in Alkohol löslichen Teiles.

Die Masse ist gelb, spröde, vom Habitus des Kolophoniums. Der Geruch ist angenehm aromatisch, leicht an den frischer Nüsse erinnernd. In Aether, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ist sie auch bei Zimmertemperatur leicht löslich; in Aethyl- und Methylalkohol, sowie Aceton ist sie nur in der Wärme leicht löslich. Im Kapillarröhrchen erhitzt, begann die Masse bei ungefähr 65° zu sintern und war erst gegen 76° klar geschmolzen. Untersucht man die Lösung dieser Masse in Chloroform im Polarisationsapparat, so wurde gefunden, dass sie die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach rechts dreht.

Fasst man diese Eigenschaften dieses Teiles der unverseifbaren Körper zusammen, so ist allerdings die Anwesenheit von Phytosterinen und Verwandten desselben in grösserer Menge ziemlich unwahrscheinlich. Um das Vorhandensein dieser Gruppe von ungesättigten Alkoholen anzuzeigen, wurden von verschiedener Seite Farbenreaktionen angegeben. Wenn sie zwar auch keine sichere Gewähr für die Gegenwart von Phytosterinen bieten, so können sie doch auf die allenfallsige Anwesenheit von solchen Körpern aufmerksam machen.

Zur Ausführung der Hesse'schen Reaktion wurden einige Zentigramme der harzigen Masse in Chloroform gelöst und das gleiche Volumen konzentrierter Schwefelsäure zugefügt. Nach kräftigem Durchschütteln war nach Trennung der Schichten das Chloroform gelb gefärbt, während die Schwefelsäure dunkelrote Färbung mit schwacher, grünlicher Fluoreszenz angenommen hatte. Wurde ein Tropfen der Chloroformlösung in ein Porzellanschälchen gegossen, so verfärbte sich derselbe ganz langsam in ein schwaches Violett.

Die Liebermann'sche Cholestolreaktion wurde nach der von Burchard angegeben Weise durchgeführt. Eine kleine Probe der Substanz wurde zu diesem Zwecke in 2 cm^3 Chloroform gelöst, hierauf 20 Tropfen Essigsäureanhydrid und ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugefügt. Die anfängliche rote Farbe der Mischung ging rasch in Rotbraun und dann in schönes Russisch-Grün über.

Eine charakteristische Eigenschaft der Phytosterine ist ihre gute Krystallisierbarkeit; zur Reingewinnung dieser Alkohole aus Gemischen wurde sie oft benützt. Sind diese Körper jedoch nur in geringer Menge oder gar mehrere Vertreter anwesend, so führt fraktionierte Krystallisation selten zum Ziele. Auch bei dem aus den Seifen der Schibutter erhaltenen alkohollöslichen Rohextrakte wurde dieser Weg versucht Doch hatten alle Krystallisationsversuche sei es mit Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff oder Gemischen dieser Lösungsmittel, sei es auch bei Einwirkung niedriger Temperaturen auf derartige Lösungen, wenig bezw. gar keinen Erfolg.

Versagt die Methode der fraktionierten Krystallisation der Muttersubstanz selbst, so wurden des öfteren durch Esterifizierung, entweder durch Ueberführung in die Acetyl- oder in die Benzoylverbindung, gute Ergebnisse erzielt.

Zunächst wurde versucht, ob sich durch Acetylierung der harzigen Masse keine Trennung der etwa vorhandenen Phytosterine von den Harzbestandteilen ermöglichen liesse, denn im Allgemeinen sind die Ester dieser Alkohole schwerer in Lösungsmitteln löslich, als vorhandene fremde Beimengungen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine Probe von 10 g der Substanz mit

dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler während 2 Stunden zum Kochen erhitzt. Beim Erkalten schieden sich ziemliche Mengen weisser Flocken aus. Zur Entfernung von überschüssigem Anhydrid wurde das ganze Gemisch in viel Wasser gegossen und damit ausgekocht. Das Auskochen mit Wasser wurde bis zum Verschwinden der sauren Reaktion wiederholt. Die Farbe der getrockneten Substanz war gegenüber der ursprünglichen Masse heller geworden. Der Schmelzpunkt hatte sich bedeutend erhöht. Bei ungefähr 140° trat Sinterung und klares Schmelzen gegen 155° ein.

Nachdem auf diese Weise festgestellt worden, dass Acetylierung wenigstens eines Teils der unverseifbaren Körper eingetreten, wurden grössere Mengen in Arbeit genommen. 200 g des alkohollöslichen Teiles des Rohextractes wurden mit 200 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde, wie oben angegeben, mit Wasser behandelt. Nachdem es auf diese Weise gereinigt und dann getrocknet worden, wurde versucht die Masse durch fraktionierte Krystallisation zu reinigen. Durch Versuche hat sich ergeben, dass man die Hauptmenge der Harze von den Estern durch wiederholte Behandlung mit Aceton entfernen kann.

Diese letzteren stellten eine weisse, amorphe Masse dar, welche zwischen 160° und 170° zu sintern begann, aber erst gegen 185° klar geschmolzen war. In Alkohol, Methylalkohol und Aceton war sie selbst in der Wärme verhältnissmässig schwer löslich. In Aether und Chloroform ist sie schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht löslich. Unter dem Mikroskope zeigte diese scheinbar amorphe Masse das Vorhandensein von Krystallnadeln.

Um diese Krystalle zu erhalten, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die gesuchten Phytosterinkörper sind, wurde wiederum der Weg der fraktionierten Krystallisation beschritten. Die Substanz wurde in viel Alkohol in der Wärme gelöst. Nach längerem Stehen hatten sich wieder Flocken abgeschieden, welche unter dem Mikroskope eine Anreicherung der beobachteten Krystallnadeln erkennen liessen. Die Masse begann nun bei ungefähr 190° zu sintern, klares Schmelzen trat gegen 203°

bis 204° ein. Durch fortgesetzte langwierige fraktionierte Krystallisation mittels Alkohol wurden so ungefähr 0,3 g schön ausgebildeter Krystallnädelchen erhalten, welche lebhaften Glanz zeigten. Der Schmelzpunkt lag zwischen 229° und 230°. In Anbetracht der geringen Menge musste von weiteren Versuchen Abstand genommen und konnte nur eine Elementaranalyse ausgeführt werden.

0,1530 g gaben 0,4430 g CO_2 und 0,1620 g H_2O.

gefunden: C = 79,86 %
H = 11,76 %.

In der Voraussetzung, dass der Körper schon ganz rein, würden diese Zahlen für ein kleineres Molekül, als das des Phytosterins, sprechen.

Die Mutterlauge der ersten Abscheidung der eben beschriebenen Fraktion wurde etwas eingeengt. Beim Stehen hatten sich wiederum Flocken abgeschieden, deren Schmelzpunkt aber auch durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol nicht konstant zu erhalten war. Unter dem Mikroskope zeigten diese weissen, amorphen Massen geringe Beimengungen von Krystallen, welche dem Augenscheine nach den aus der oben angeführten ersten Fraktion erhaltenen Krystallen gleich waren. Diesen amorphen Körper vollständig rein zu erhalten, ist dem Verfasser der vorliegenden Arbeit noch nicht gelungen, weshalb auch an dieser Stelle von einer Charakterisierung abgesehen wurde.

Wurden die Mutterlaugen dieser amorphen Abscheidungen langsam eindunsten gelassen, so schieden sich zuerst noch amorphe Bestandteile aus. Nach und nach begannen sich auch lange, feine, in sternförmigen Büscheln gruppierte Krystallnadeln mit abzusetzen. Nach diesem Verhalten schienen diese Nadeln leichter löslich zu sein, als die amorphen Bestandteile. Die Mutterlaugen wurden daher zur Trockne eingedampft und mit nur soviel Alkohol in der Wärme behandelt, dass der grösste Teil ungelöst blieb. Durch konsequente Durchführung dieser Massnahme wurden aus den so erhaltenen Lösungen schöne Krystalle erhalten, die zwischen 137° und 138° schmolzen. Die nach längerer, ausgedehnter Fraktionierarbeit gewonnen Nadeln wurden vereinigt und wiederholt aus Aetheralkohol umkrystallisiert. Sie

zeigten schliesslich einen Schmelzpunkt von 138° bis 139°. Die so aus 200 g des angewandten Ausgangsmaterials gewonnene Menge betrug ungefähr 0,7 g, was auch keine hervorragende Ausbeute zu nennen. Dieser Ester ist leicht löslich in Aether und Chloroform; in der Wärme löst er sich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton ebenfalls ziemlich leicht. Aus allen Lösungsmitteln scheidet er sich in schönen, langgestreckten Nadeln ab, welche sich zu sternförmigen Büscheln gruppieren. Versetzt man seine Lösung vorsichtig mit verdünnten Lösungen von Brom oder Jod in Chloroform, so werden diese Elemente aufgenommen.

Elementaranalysen:

1.) 0,1276 g Substanz gaben 0,3786 g CO_2 und 0,1276 g H_2O.
2.) 0,1314 g „ „ 0,3906 g „ „ 0,1310 g „

gefunden:

	I.	II.
C =	80,92 %	81,08 %
H =	11,11 %	11,09 %

Für folgende Phytosterinesterformel: $C_{26} H_{13} . C_2 H_3 O_2$ berechnen sich nachstehende Zahlen:

C = 81,16 % und H = 11,11 %.

Die Uebereinstimmung ist eine gute zu nennen. Aber auch hier musste von weiteren Feststellungen wegen des Mangels an weiterem Material abgesehen werden.

Sämmtliche früheren Beobachter gaben an, dass bei Benzoylierung derartiger Rohextrakte grössere Mengen von Harzen entstehen, welche die Reingewinnung der Ester sehr erschweren. Bei dem aus Schibutter erhaltenen Rohextrakte sind nun von vorneherein grössere Mengen von harzigen Körpern, wie die eben beschriebenen Acetylierungsversuche beweisen, anwesend, umsomehr musste die Gewinnung von Benzoylprodukten daher erschwert sein.

Aus 40 g dieses Teils des Rohextraktes der Seifen des Schifettes wurden Benzoesäureester mit Hilfe der von Obermüller[1])

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 15, pg. 42.

angegebenen Methode zu gewinnen gesucht. Die angeführte Menge wurde mit der Hälfte ihres Gewichte Benzoylchlorid im Paraffinbad bis 160° erhitzt, wobei sehr energische Reaktion eintrat Durch wiederholtes Ausziehen der erkalteten Masse, welche ein glänzendes, tiefbraunes Aussehen hatte, mit Alkohol und Aceton in der Kälte, wurde der grösste Teil des Harzes zu entfernen gesucht. Der Rückstand wurde in Aether gelöst und mit Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit hatten sich geringe Mengen von langgestreckten Tafeln abgeschieden. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aetheralkohol wurden sie zu reinigen versucht. Wie in ähnlichen Fällen so zeigte sich auch hier, dass mit fortschreitender Reinigung die Krystalle immer schwerer löslich wurden. Die Krystalle waren langgestreckte Tafeln von gelblich weisser Farbe und lebhaftem Glanze. Der Schmelzpunkt lag zwischen 245,5° und 246,5°. Beim Erstarren aus dem Schmelzflusse zeigten sie kein Farbenspiel. Eine Lösung in Chloroform absorbierte Jod. Da insgesamt nur gegen 0,4 g von diesem Ester erhalten worden waren, konnten weitere Feststellungen leider nicht gemacht werden.

Elementaranalyse:

0,1140 g Substanz gaben 0,3416 g CO_2 und 0,1100 g H_2O.

gefunden: C = 81,72 %
H = 10,72 %

Diese Werte weisen, gleich denen, die bei Analyse des hochschmelzenden Acetylproduktes gefunden worden, darauf hin, dass, vorausgesetzt der Körper ist schon völlig rein, die Verbindung als Ester eines ungesättigten Alkohols mit kleinerem Molekül, als das des Phytosterins, anzusehen wäre.

Ein niedrig schmelzendes Benzoylprodukt, korrespondierend mit dem niedrigschmelzenden Acetylprodukt, konnte bis jetzt noch nicht erhalten werden. Bei weiterer fraktionierter Krystallisation der Mutterlaugen des eben beschriebenen Benzoësäureesters wurden stets amorphe Produkte erhalten, welche zwar etwas krystallisierte Körper mit enthalten, deren Reingewinnung aber bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Aus diesen Untersuchungen des alkohollöslichen Rohextraktes der unverseifbaren Bestandteile der Schibutter geht zweifellos hervor, dass neben grossen Mengen von harzigen Substanzen und amorphen Körpern, ungesättigte Alkohole der aromatischen Reihe, welche mit denen der Phytosterinreihe verwandt sind, tatsächlich, wenn auch nur in sehr geringer Menge, vorhanden sind.

B. Untersuchung des in Alkohol unlöslichen Teiles.

Der in Alkohol unlösliche Teil der unverseifbaren Substanz der Schibutter stellt im frischen Zustande eine gelblichweisse Masse dar, welche weich, knet- und dehnbar wie Wachs ist. Bei 50° beginnt sie schon stark zu sintern und ist gegen 60° vollkommen geschmolzen. Behandelt man den vorliegenden Körper mit Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff, so quillt er in diesen Flüssigkeiten auf, um sich allmählig in grösseren Mengen darin zu lösen. Versetzt man diese Lösungen nach und nach mit Alkohol oder Aceton, so entstehen anfangs milchige Trübungen, bei weiterer Zugabe derselben scheiden sich weisse Flocken aus. Das milchiggetrübte Filtrat von diesen Flocken gibt bei andauerndem, kräftigen Schütteln neuerdings Abscheidungen. In Aether und Benzin ist dieser Körper in der Wärme leicht, bei gewöhnlicher Temperatur aber schwer löslich.

Von Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren, auch von Essigsäureanhydrid, wird diese wachsartige Masse auch beim Kochen kaum angegriffen. Bleibt dieselbe oder ihre Lösungen aber längere Zeit Licht und Luft ausgesetzt stehen, so verfärbt sich die anfänglich weissgelbe Farbe in Rotgelb. Diese so veränderte Masse ist dann in Alkohol oder Aceton löslich und ist dem aus dem Alkohollöslichen Teile des Rohextraktes gewonnenem Harze ganz gleich.

Setzt man zu Lösungen dieses Körpers vorsichtig Jod- oder Bromlösungen, so werden dieselben aufgenommen.

Dieses Verhalten der vorliegenden, im Aussehen wachsähnlichen Masse bestärken die am Schlusse des zweiten Teiles der vorliegenden Arbeit ausgesprochene Vermutung, dass in Schibutter Körper vorhanden seien, welche in die Klasse der Kautschuk- beziehungsweise Guttaperchakörper gehören.

Zur weiteren Reinigung wurde nun ähnlich verfahren, wie es bei derselben von Vertretern der ebengenannten Körperklassen allgemein gebräuchlich ist. Die Substanz wurde zuerst noch mehrmals mit Aceton ausgekocht. Durch Trocknen des ungelöst Gebliebenen im Vakuumtrockenschranke bei 40° wurde das Aceton entfernt. Hierauf wurde die Trockensubstanz in Chloroform gelöst und zur Fällung Aceton zugegeben. Die ausgefällten Flocken wurden von der milchigtrüben Flüssigkeit durch Filtration getrennt, ausgewaschen und getrocknet. Die eben beschriebene Behandlung wurde mit der so erhaltenen Masse noch mehrmals wiederholt. Von dem schliesslich erhaltenen trockenen Produkte wurde eine Elementaranalyse ausgeführt.

0,1270 g Substanz gaben 0,3540 g CO_2 und 0,1255 g H_2O.

Gefunden:

C = 77,02 %
H = 10,98 %

Ist die oben ausgesprochene Vermutung richtig, so muss das Verhältnis vom Kohlenstoff zu Wasserstoff wie bei Körpern der genannten Klasse gleich 10 : 16 sein. Durch Berechnung ergab sich: 10 : 17,33.

Durch weitere Reinigung dieses zuletzt erhaltenen Produktes auf dem Wege der Acetonfällung der Lösung desselben in Chloroform wurde versucht, den Sauerstoffgehalt noch mehr herab zu drücken, um der idealen Zusammensetzung der Körper der Kautschukklasse, welche als Polyprene aufzufassen sind und für welche die Formel $(C_{10}\ H_{16})\,x$ aufgestellt wurde, möglichst nahe zu kommen.

Diese Reinigungsprozedur wurde nun noch zweimal wiederholt und von dem jedesmal erhaltenen Produkte eine Elementaranalyse ausgeführt.

Elementaranalysen:

1.) 0,1630 g Substanz gaben 0,4690 g CO_2 und 0,1532 g H_2O.
2.) 0,1456 g Substanz gaben 0,4410 g CO_2 und 0,1550 g H_2O.

Gefunden:	C %	H %	C : H
I.	78,47	10,44	10 : 15,94
II.	82,65	11,11	10 : 16,12.

Das zuletzt gewonnene Produkt wurde nun nochmals in Chloroform gelöst und mit Aceton gefällt. Ueber die Zusammensetzung der getrockneten Masse geben nachstehende Analysen Aufschluss:

1.) 0,1756 g Substanz gaben 0,5576 g CO_2 und 0,1800 g H_2O.
2.) 0,1590 g „ „ 0,5000 g „ „ 01616 g „

Gefunden:	C %	H %	C : H
I.	85,62	11,26	10 : 15,78
II.	85,77	11,30	10 : 15,80.

Die charakteristischen Eigenschaften dieses so erhaltenen Körpers waren denjenigen der rohen Masse ähnlich. Der Schmelzpunkt lag bei ungefähr 55°. Die Farbe war licht gelblich, das Aussehen wachsartig. Die Knet- und Dehnbarkeit waren erhalten geblieben. Die Lösungsverhältnisse waren die gleichen.

Fasst man diese Tatsachen zusammen, so lässt sich der Hauptbestandteil des in Alkohol unlöslichen Teiles der unverseifbaren Körper des Schifettes als zur Klasse der Polyprene gehörig annehmen.

Für diese Ansicht spricht ferner noch der Umstand, dass die aus den ersten Auskochungen mit Aceton bei längerem Stehen sich abscheidenden Flocken, nach dem Trocknen, ähnliche Zusammensetzung und Eigenschaften, wie der gereinigte Körper besitzen. Bekannte Tatsache ist es weiter, dass diese Kautschuk- beziehungsweise Guttaperchaähnlichen Körper sich bei Zutritt von Licht und Luft oxydieren und dadurch im Allgemeinen umso leichter löslich werden, je weiter die Oxydation fortschreitet.

Das gegenseitige Verhältnis von Kohlenstoff und Wasserstoff wird jedoch bei diesen Vorgängen im wesentlichen nicht geändert, wie auch eine Analyse der aus den Auszügen der rohen Substanz mit Aceton sich abgeschiedenen Flocken bewies.

0,192 g Substanz gaben 0,5050 g CO_2 und 0,1770 g H_2O.

Gefunden:	C	H	C : H
	71,73 %	10,23 %	10 : 17,12.